

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-021831

(43)Date of publication of application : 24.01.1995

---

(51)Int.Cl.

H01B 1/08

H01B 1/00

---

(21)Application number : 05-162197

(71)Applicant : MITSUBISHI MATERIALS CORP

(22)Date of filing : 30.06.1993

(72)Inventor : NISHIHARA AKIRA  
HAYASHI TOSHIHARU  
SEKIGUCHI MASAHIRO

---

## (54) MANUFACTURE OF CONDUCTIVE OXIDE POWDER

### (57)Abstract:

PURPOSE: To manufacture conductive oxide powder with good mass productivity, uniform properties, super fine granular shape with little unevenness, and low resistance.

CONSTITUTION: Raw materials (hydroxide and/or oxides, preferably hydrated hydroxides obtained by coprecipitation, dehydrated hydroxides and/or oxides of the hydrated hydroxides) for a conductive oxide composition consisting of two or more transition metals are heated at 350-1000° C in closed and pressured atmosphere of an inert gas (argon, helium, nitrogen, etc.) at 2kgf/cm<sup>2</sup> or higher. Consequently, ITO powder with particle size 0.05μm or smaller and volume resistivity 0.1Ω.cm or less is prepared by mass production.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.09.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3367149

[Date of registration] 08.11.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-21831

(43) 公開日 平成7年(1995)1月24日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 B	1/08	7244-5G		
	1/00	A 7244-5G		

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平5-162197

(22) 出願日 平成5年(1993)6月30日

(71) 出願人 000006264

三菱マテリアル株式会社  
東京都千代田区大手町1丁目5番1号

(72) 発明者 西原 明

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱  
マテリアル株式会社中央研究所内

(72) 発明者 林 年治

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱  
マテリアル株式会社中央研究所内

(72) 発明者 関口 昌宏

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱  
マテリアル株式会社中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 広瀬 章一

(54) 【発明の名称】 導電性酸化物粉末の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 量産性に優れ、特性が均一で、ばらつきが少ない超微粒・低抵抗導電性酸化物粉末の製造方法。

【構成】 2種以上の遷移金属の組合せからなる導電性酸化物の原料（水酸化物および／または酸化物、好ましくは共沈法で得た含水水酸化物、その乾燥水酸化物および／または酸化物）を、2 kgf/cm<sup>2</sup>以上の不活性ガス（アルゴン、ヘリウム、窒素等）密閉加圧雰囲気下、350～1000℃で加熱処理する。

【効果】 粒子径0.05 μm 以下、体積抵抗率が0.1 Ω・cm以下のITO粉末を量産できる。

(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 2種以上の遷移金属の混合水酸化物および／または酸化物からなる出発原料を、圧力2 kgf/cm<sup>2</sup>以上の密閉した加圧不活性ガス雰囲気下に温度350～1000℃で加熱処理することを特徴とする導電性酸化物粉末の製造方法。

【請求項2】 前記出発原料が、(1) 2種以上の遷移金属イオンを含む水溶液とアルカリ水溶液との反応による共沈で得た含水混合水酸化物、(2) この含水混合水酸化物を加熱乾燥した混合水酸化物および／または加熱脱水した混合酸化物、(3) 公知方法で得た導電性酸化物粉末、および(4) 2種以上の遷移金属の含水水酸化物、水酸化物および／または酸化物の混合粉末、よりなる群から選ばれる、請求項1記載の導電性酸化物粉末の製造方法。

【請求項3】 遷移金属がSnとInとの、SbとSnとの、またはAl、Sn、In、Fe、Ga、Co、Si、Ge、SbもしくはPbとZnとの組合せである、請求項1記載の導電性粉末の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、錫ドーパ酸化インジウム(ITO)、アンチモンドーパ酸化錫(ATO)などを代表例とする、2種以上の混合遷移金属酸化物からなる電子伝導性による導電性酸化物粉末(n型酸化物半導体粉末)の製造方法に関する。

【0002】さらに詳しくは、本発明は、一次粒子径0.2 μm以下、好ましくは0.1 μm以下で、しかも圧粉体(50 kgf/cm<sup>2</sup>)の体積抵抗率が10 Ω・cm以下という、透明性と導電性に優れた導電性酸化物粉末を量産性に優れた方法で製造することができる方法に関する。特に本発明の方法をITO粉末の製造に適用した場合には、一次粒子径0.05 μm以下、体積抵抗率が0.1 Ω・cm以下という低抵抗・超微粉の導電性酸化物粉末を量産することができる。

## 【0003】

【従来の技術】電子伝導性型の導電性酸化物粉末の一般的な製造方法として、2種以上の原料遷移金属イオンを含有する水溶液(例、ITO粉末の場合にはSnとInを塩化物または硝酸塩として溶解した水溶液)をアルカリ水溶液と反応させて、原料金属の水酸化物を共沈させ、この共沈水酸化物を出発原料として、これを大気中で加熱処理して酸化物に変換させる方法がある。この方法は、ITO粉末のみならず、ATO粉末や他のその他の電子伝導型導電性酸化物粉末についても、安定で低抵抗のサブミクロンの微粉末を製造できることが知られている。

【0004】このような方法で製造された導電性酸化物粉末の利用分野としては、例えば平均一次粒子径を0.1 μm以下に制御した微粉末状の導電性酸化物粉末を溶媒とバインダー樹脂からなる溶液中に分散させ、塗料化し

2

た導電性塗料(皮膜形成材)がある。この塗料は、ガラス、プラスチック等の基材に浸漬、塗布、印刷、スピンコート或いは噴霧などの手段で塗工し、乾燥することによって、透明導電膜を基材上に形成することができる。

【0005】この透明導電膜は、ガラス、プラスチック等の帯電防止やほこりの付着防止に有効であり、例えばTVブラウン管や計測器の窓ガラスの帯電防止やほこりの付着防止用として利用されている。

【0006】また、最近ではITO粉末をはじめとする導電性酸化物の微粉末は、ICパッケージ回路形成、クリーンルーム内装材、各種ガラスやフィルム等の帯電防止やほこりの付着防止、塗布型透明電極あるいは面発熱体等の用途に利用もしくは検討が行われており、今後の需要の伸びが期待されている。

【0007】このような利用の拡大に伴って、導電性酸化物粉末に対する要求性能も高まってきており、特にITO粉末を塗布、印刷などの塗工手段により適用して透明導電膜を形成する用途においては、一段と高い透明性と導電性が求められている。このため、塗料化における分散技術の検討が行われる一方で、導電性酸化物粉末自体についてもさらなる微粒化と低抵抗化の手段が模索されている。

【0008】電子伝導性による導電性酸化物粉末(n型酸化物半導体)の導電機構は、例えばITOを例にとると、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>結晶の3価のInサイトに4価のSnが置換配置することによるn型ドナーの作用(キャリア電子の発生)に加えて、格子欠陥による酸素空孔のドナー効果によってバルク中のキャリア電子密度が高められることが主な原因であることが知られている。ITOの製造においては、ドーパのSn含有量を1～15 mol%の範囲内で調整し、酸素欠陥に起因する導電性をより高めるために、焼成雰囲気中の酸素分圧を制御したり、あるいは還元性の気流で焼成する等の工夫をして低抵抗化を図ることが知られている。

【0009】しかし、このような方法では、焼成炉内に仕込まれた原料の上部(表面部分)と下部では酸素欠陥の発生しやすさに差が生じて、導電性が不均一になる。従って、超微粒且つ低抵抗化を同時に満足させるためには、仕込原料をなるべく薄く敷いて、低温で焼成しなければならないが、そのような条件下での焼成は、特性のばらつきを生じると同時に量産性にも問題を生じる。このため、特に最近要求されている一次粒子径0.05 μm以下、体積抵抗率が0.1 Ω・cm以下という低抵抗・超微粉末のITOを工業的に量産することはこれまで困難であった。

## 【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、一次粒子径0.2 μm以下、好ましくは0.1 μm以下で、しかも圧粉体(50 kgf/cm<sup>2</sup>)の体積抵抗率が10 Ω・cm以下である、透明性と導電性に優れた導電性酸化物粉末を量産

(3)

3

可能な製造方法を提供することである。

【0011】本発明の別の目的は、一次粒子径 $0.05\mu\text{m}$ 以下、体積抵抗率が $0.1\Omega\cdot\text{cm}$ 以下の低抵抗・超微粉末状のITO粉末を量産することができる導電性酸化粉末の製造方法を提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、導電性酸化粉末の原料（2種以上の遷移金属の混合水酸化物および／または酸化物）を不活性ガスの密閉加圧条件下で熱処理することにより上記目的が達成できることを見出し、本発明を完成した。

【0013】ここに、本発明は、2種以上の遷移金属の混合水酸化物および／または酸化物からなる出発原料を、圧力 $2\text{kgf/cm}^2$ 以上の密閉した加圧不活性ガス雰囲気下に温度 $350\sim 1000^\circ\text{C}$ で加熱処理することの特徴とする、導電性酸化粉末の製造方法を要旨とする。

【0014】出発原料としては、(1) 2種以上の遷移金属イオンを含む水溶液とアルカリ水溶液との反応による共沈で得た含水混合水酸化物、(2) この含水混合水酸化物の加熱脱水乾燥した混合水酸化物および／または加熱脱水した混合酸化物、(3) 公知方法で得た導電性酸化粉末、または(4) 2種以上の遷移金属の含水水酸化物、水酸化物および／または酸化物の混合粉末を使用することができる。

【0015】本発明は、遷移金属がSnとInの組合せであるITO粉末、SbとSnの組合せであるATO粉末、さらにはAl、Sn、In、Fe、Ga、Co、Si、Ge、SbまたはPbとZnとの組合せである酸化亜鉛系の導電性酸化粉末の製造および処理に適用することができる。

【0016】[出発原料]本発明の導電性酸化粉末の製造方法における出発原料は2種以上の遷移金属の混合水酸化物および／または酸化物からなる。この出発原料としては、(1) 2種以上の遷移金属イオンを含む水溶液とアルカリ水溶液との反応による共沈で得た含水混合水酸化物、或いは(2) この含水混合水酸化物の加熱乾燥または加熱脱水により得た混合水酸化物および／または酸化物を使用することが、超微粒化と低抵抗化への効果が高いことから好ましい。

【0017】しかし、(3) 公知方法で得た導電性酸化粉末、または(4) 2種以上の遷移金属の含水水酸化物、水酸化物および／または酸化物の混合粉末を使用することもできる。

【0018】上記(1)の含水水酸化物を得るには、2種以上の異なる遷移金属の水溶性の塩を水に溶解させて、これら遷移金属のイオンを含有する水溶液を調製する。水溶性塩の種類は限定されないが、例えば、塩酸塩、硝酸塩、硫酸塩などの無機酸塩、さらには酢酸塩などの有機酸塩が例示される。2種以上の塩の混合物を用いてもよい。一方、アルカリ水溶液としては、アルカリ金属（例、ナトリウムまたはカリウム）またはアンモニウム

4

の水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩の水溶液が使用できる。遷移金属塩の水溶液とアルカリ水溶液の濃度も特に制限されないが、通常は $200\sim 400\text{g/l}$ の範囲内であろう。

【0019】この2種類の水溶液を攪拌下に混合して反応を行う。この反応により各遷移金属塩が加水分解して、2種以上の遷移金属水酸化物が共沈する。微細な沈殿を得るために、一方の水溶液を他方の水溶液に攪拌下に滴下して徐々に混合を行うことが好ましい。反応温度は、遷移金属の種類、濃度、ドープ量等によって加水分解の容易さが異なるため、実験により適宜決定すればよいが、通常は常温 $\sim 100^\circ\text{C}$ の範囲内でもよい。反応に用いるアルカリ水溶液の量は、導電性粉末の種類によっても異なるが、混合後の溶液のpHが $4\sim 9$ となる量とすることが好ましい。必要であれば、混合後に攪拌をさらに続けてもよい。

【0020】沈殿を沈降、濾過などの適当な手段で回収すると、2種以上の遷移金属の混合含水水酸化物が得られる。必要に応じて、沈殿を回収前または回収後に水洗してもよい。この共沈で得た含水水酸化物は、乾燥せずにそのまま本発明の方法の出発原料(1)として使用できる。

【0021】この2種以上の遷移金属の含水混合水酸化物を加熱乾燥すると混合水酸化物となり、さらに加熱を続けて脱水すると混合酸化物となる。加熱条件によっては、水酸化物と酸化物との混合物が得られる。このようにして得た混合水酸化物および／または酸化物は、本発明において出発原料(2)として使用できる。これらの混合水酸化物および／または酸化物は、一次粒子径が $0.1\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0022】加熱温度は、乾燥だけにとどめるのであれば、一般に $200^\circ\text{C}$ 以下、好ましくは $150^\circ\text{C}$ 以下で十分である。脱水して酸化物に転化させる場合には、加熱温度は最高で $900^\circ\text{C}$ までとすることができるが、 $500^\circ\text{C}$ 以下にとどめておくことが好ましい。この時の加熱温度が高すぎると、加熱中に粒成長が起こり、最終的に得られる導電性酸化粉末が粗大化しやすい。加熱は大気中で行えばよいが、雰囲気は特に制限されない。加熱時間は目的とする乾燥または脱水が達成される限り、できるだけ短時間とすることが好ましい。特に、酸化物まで脱水する場合には、粒成長を可及的に防止するように加熱条件を設定することが望ましい。

【0023】出発原料が混合酸化物である場合、この混合酸化物は、上記のように共沈で得た含水混合水酸化物を加熱脱水したものが好ましいが、前記出発原料(3)として述べたように、公知方法で水酸化物および／または酸化物の焼成により得た導電性酸化粉末自体を出発原料とすることもできる。例えば、前記(1)または(2)の出発原料を公知方法に従って還元性雰囲気中で焼成して得た導電性酸化粉末を、本発明の方法の出発原料とし

(4)

5

て使用できる。この場合には、この導電性酸化物粉末に本発明方法を適用することによって、粉末の体積抵抗率をさらに低下させることができる。

【0024】このように公知方法で得た導電性酸化物粉末を出発原料とする場合も、この酸化物粉末の平均一次粒子径が $0.1\ \mu\text{m}$ 以下であると、超微粒化と低抵抗化に効果が高いことから好ましい。粒子径が $0.1\sim 0.2\ \mu\text{m}$ 程度になると、本発明方法に従って不活性雰囲気下で加圧下に加熱処理しても、不均一で、低抵抗化にあまり効果がな

い。また、粒子径が $0.2\ \mu\text{m}$ を超えると、分散系において優れた透明性を発現させることが難しい。

【0025】さらに、あまり好ましくはないが、出発原料(4)として、共沈ではなく、個々に沈殿させて得た2種以上の遷移金属の含水水酸化物、水酸化物および/または酸化物の混合粉末を使用することもできる。この場合も、平均一次粒子径は上記と同様に $0.1\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0026】導電性酸化物粉末における遷移金属の組合せは、周期表で互いに異なる族の組合せを選択する。即ち、母体となる酸化物の遷移金属元素と、ドナーとなり得る元素(母体元素より周期表で右側にある遷移金属元素)との組合せを選択して、電子伝導性による導電体(n型半導体)を構成するのが一般的である。このドナーとなる遷移金属元素はドーパ剤として母材遷移金属元素に対して少量となるように使用する。

【0027】本発明方法を好適に適用できる導電性酸化物粉末の例としては、 $\text{In}_2\text{O}_3$ にSnをSn/(Sn+In)モル比= $0.01\sim 0.15$ となるようにドーパしたITO粉末、 $\text{SnO}_2$ にSbをSn/(Sb+Sn)モル比= $0.01\sim 0.15$ となるようにドーパしたATO粉末、およびZnOにAlをAl/(Al+Zn)モル比= $0.01\sim 0.15$ となるようにドーパしたAZO粉末(アルミニウムドーパ酸化亜鉛)などが代表的である。これに限らず、ドーパ剤は導電性を高めるもの(ドナー)であればいかなるものであってもよく、2種以上の遷移金属元素をドーパすることもできる。例えば、ZnOに対しては、Al以外に、Sn、In、Fe、Ga、Co、Si、Ti、Ge、SbおよびPbの1種もしくは2種以上をドーパすることができる。また、母体となる酸化物も2種以上の金属元素からなる複合酸化物であってもよく、例えば $\text{ZnSnO}_3$ (錫酸亜鉛)におけるZnとSnの化学量論組成のずれから生ずる導電性酸化物粉末、およびこれにAl、In、Fe、Ga、Co、Si、Ti、Ge、SbまたはPb等のドーパ剤を添加したものであってもよい。

【0028】[不活性ガスによる加圧加熱処理方法]上記の出発原料を、圧力 $2\ \text{kgf/cm}^2$ 以上の密閉した加圧不活性ガス雰囲気下に温度 $350\sim 1000^\circ\text{C}$ で加熱処理する。不活性ガスとしては、アルゴン、ヘリウムなどの希ガス、窒素、或いはこれらの混合ガスを使用することができる。ここで、圧力とは、その加圧雰囲気の室温における圧力(全圧)を意味する。

6

【0029】加熱処理は、例えば、密閉容器(例、密閉チューブ)内に出発原料を装入し、容器内の酸素をパージするために、容器内の空気を雰囲気用に用いる不活性ガスで置換するか、或いは真空脱気をした後、容器を不活性ガスで圧力 $2\ \text{kgf/cm}^2$ 以上に加圧して密閉し、 $350\sim 1000^\circ\text{C}$ の範囲内の所定温度に昇温させ、この温度に保持することにより実施できる。

【0030】不活性ガス雰囲気中には、不活性ガス以外に少量であれば他のガスが混入していてもよい。しかし、雰囲気中の酸素分圧が $0.2\ \text{kgf/cm}^2$ (150 Torr)を超えると、低抵抗化しないばかりか、粒成長も著しくなるので、酸素の混入は酸素分圧が $0.2\ \text{kgf/cm}^2$ より低くなるように抑制する。低抵抗化と微粒化の効果を高めるには、酸素分圧を $0.02\ \text{kgf/cm}^2$ (15 Torr)以下とすることが好ましい。

【0031】加熱処理の加圧条件は、雰囲気の圧力が $2\ \text{kgf/cm}^2$ 以上であればよい。不活性雰囲気中での焼成は、大気中(酸素含有雰囲気)での焼成と比較して、粉末の粒成長が加速されることが知られているが、本発明に従って雰囲気の圧力を $2\ \text{kgf/cm}^2$ 以上の加圧雰囲気とすると、不活性ガス雰囲気であっても加熱処理中の粒成長が抑えられことが判明した。しかも、加圧雰囲気とすることで、系内の雰囲気が均一化され、焼成炉中に仕込まれた出発原料の上部(表面部分)から下部にかけて比較的均一に低抵抗化を達成することができる。そのため、従来のように、出発原料を薄く敷いて焼成する必要がなく、大量の出発原料を処理することができる。

【0032】圧力が $2\ \text{kgf/cm}^2$ 以下では微粒化が困難であるばかりか、原料の上部と下部では不均一な特性となり、また低抵抗化の効果もほとんどない。雰囲気の圧力を $5\sim 60\ \text{kgf/cm}^2$ の範囲内とすると、上記効果がさらに高まるので好ましい。圧力が $60\ \text{kgf/cm}^2$ を超えると、効果の改善はほとんど認められなくなる上、加圧に要する費用が増大するので、実用上はこれ以上圧力を加えても無駄である。

【0033】加熱処理の温度は、 $350\sim 1000^\circ\text{C}$ の範囲内であればよいが、好ましくは $400\sim 800^\circ\text{C}$ の範囲内である。処理温度が $350^\circ\text{C}$ より低いと、微粒化は達成されても、低抵抗化することはできない。一方、処理温度が $1000^\circ\text{C}$ を超えると、加熱処理中に $0.1\ \mu\text{m}$ 以上に粒成長してしまい、低抵抗化と微粒化を得ることが困難となる。加熱処理時間については、原料の仕込充填量と温度との関係によるが、原料の均一な加熱処理が達成されればよく、一般には $1\sim 4$ 時間の範囲内である。昇温、降温時間については特に制限されない。

【0034】

【実施例】次に、本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明は実施例のみに限定されるものではない。

【0035】[出発原料の調製]出発原料は、下記の

(A)～(C)に記載の方法でそれぞれ共沈法により調

(5)

7

製した含水混合水酸化物を、表1に示すようにそのまま未乾燥で、或いは加熱処理して乾燥ないしは脱水したものである。

【0036】(A)ITO粉末の原料(含水水酸化物)  $\text{InCl}_3$  水溶液(In金属 600 g 含有) 1.8 Lと $\text{SnCl}_4$  水溶液(Sn金属30 g 含有)0.2 Lとの混合水溶液を、 $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  3000 g/12 Lの水溶液中に、70℃の加温下で攪拌しながら滴下し、最終pH8にしてIn-Sn共沈水酸化物を析出させた。次に、静置して沈殿を沈降させた後、上澄み液を除去し、イオン交換水を加えて静置・沈降と上澄み液除去の操作を6回(水の添加量は1回につき10L)繰り返すことにより、沈殿を十分に水洗した後、吸引濾過により沈殿を濾別して、含水水酸化物の沈殿を得た。

【0037】(B)ATO粉末の原料(含水水酸化物)  $\text{SnCl}_4$  水溶液(Sn金属 600 g 含有) 1.8Lと $\text{SbCl}_3$  水溶液(Sb金属80 g 含有)0.2 Lとの混合水溶液を、NaOH 90 g/12 Lの水溶液中に、90℃の加温下で攪拌しながら滴下し、最終pH7にしてSn-Sb共沈水酸化物を析出させた。その後、上記(A)と同様に沈殿を洗浄および濾別して、含水水酸化物の沈殿を得た。

【0038】(C)AZO粉末の原料(含水水酸化物)  $\text{ZnCl}_2$  1360 g (Zn金属 652.3 g 含有)と $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  125 g (Al金属14 g 含有)とを溶解した35℃の水溶液10L中に、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  1250 g/10 Lの水溶液を攪拌しながら滴下し、最終pH7にして、Al-Zn共沈水酸化物を析出させた。その後、上記(A)と同様に沈殿を洗浄および濾別して、含水水酸化物の沈殿を得た。

【0039】

【表1】

含水水酸化物	分類	調製した出発原料の状態
(A) ITO原料	A-1	含水水酸化物(未乾燥)
	A-2	大気中110℃×15hr乾燥品
	A-3	大気中300℃×6hr脱水产品
	A-4	大気中700℃×3hr脱水产品
(B) ATO原料	B-1	大気中110℃×15hr乾燥品
	B-2	大気中500℃×3hr脱水产品
(C) AZO原料	C-1	大気中110℃×15hr乾燥品
	C-2	大気中450℃×3hr脱水产品

8

【0040】[加圧加熱処理]加圧加熱処理は、内径70 mm、長さ700 mmのインコロイ800 製チューブを使用した密閉加圧管状炉に、原料250 gを長さ250 mmの半割石英ボートに入れて装入し、使用した不活性ガスで系内の酸素をバージした後、所定圧力に加圧し、次いで8℃/minで所定温度に昇温させ、3時間温度保持することにより行った。処理条件(雰囲気、圧力、温度)を表2に示す。

【0041】加熱処理により得た導電性酸化物粉末の平均一次粒子径を、比表面積(BET)の測定値から、 $a(\mu\text{m}) = 6 / (\rho \times B)$  [ $a$ :平均粒子径、 $\rho$ :真比重、 $B$ :比表面積( $\text{m}^2/\text{g}$ )]なる粒子径式に基づいて算出した。こうして比表面積から求めた粒子径は透過式電子顕微鏡から直接観察した粒子径とほぼ一致する。BET法による比表面積は、マイクロトラック社製のベータソープ自動表面積計4200型を用いて測定した。

【0042】また、導電性酸化物粉末の体積抵抗率(50  $\text{kgf}/\text{cm}^2$ 圧粉体)を、三菱油化製のロレスタAP粉体抵抗システムを使用して求めた。体積抵抗率の測定は、ポートの上部と下部から採取した試料について別個に行い、その平均値を表示した。これらの試験結果も表2に併せて示す。

【0043】

【表2】

(6)

	No.	原 料 分 類	加圧加熱処理の条件			特 性	
			雰囲気	圧 力 kgf/cm <sup>2</sup>	温度 ℃	粒 径 μm	体積抵抗率 Ω・cm
本 発 明 例	1	A-1	N <sub>2</sub>	2	550	0.047	1.0 × 10 <sup>-1</sup>
	2	A-2	N <sub>2</sub>	60	550	0.027	3.8 × 10 <sup>-2</sup>
	3	A-3	N <sub>2</sub>	30	600	0.036	2.3 × 10 <sup>-2</sup>
	4	A-4	A r	60	750	0.048	8.5 × 10 <sup>-2</sup>
	5	B-1	N <sub>2</sub>	20	800	0.064	8.0 × 10 <sup>-2</sup>
	6	B-2	A r	50	500	0.025	8.8 × 10 <sup>-2</sup>
	7	C-1	N <sub>2</sub>	10	400	0.032	5.0 × 10 <sup>0</sup>
	8	C-2	N <sub>2</sub>	70	350	0.035	7.1 × 10 <sup>0</sup>
比 較 例	1	A-2	N <sub>2</sub>	常圧	550	0.055	1.0 × 10 <sup>0</sup>
	2	B-1	N <sub>2</sub>	常圧	550	0.028	4.1 × 10 <sup>0</sup>
	3	C-1	N <sub>2</sub>	常圧	550	0.070	2.1 × 10 <sup>3</sup>

## 【0044】

【発明の効果】表2に示す結果からわかるように、実施例である本発明例1～8は、いずれも極めて微細で低抵抗の導電性酸化物粉末を形成した。また、上部と下部で体積抵抗率は均一であった。一方、常圧の不活性雰囲気下で加熱処理した比較例1～3では、上部と下部では体積抵抗率に1～2桁の違いが生じ、不均一である上、体積抵抗率自体も本発明例での結果に比べて高かった。また、平均粒子径も本発明例より大きくなった。

【0045】本発明方法によれば、平均一次粒子径が0.1 μm以下で、体積抵抗率が非常に低く、特性が均一でばらつきの少ない微粒・低抵抗導電性酸化物粉末を、量

産性良く製造することができる。特に本発明方法によってITO粉末を製造する場合には、表2の結果からもわかるように、平均一次粒子径0.05 μm以下で、かつ体積抵抗率が0.1 Ω・cm以下の低抵抗超微粉末を、量産性良く製造することが可能となる。その結果、この粉末を用いた分散インクを基材に塗布することによるガラスやフィルム等の帯電防止やほこりの付着防止をはじめ、透明電極、あるいは面発熱体等にITO粉末の利用が拡大することが期待され、本発明はITO粉末をはじめとする各種導電性酸化物粉末の利用拡大に貢献するものである。